

ELECTROLYTE FOR CELL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

Patent number: JP2001143746
Publication date: 2001-05-25
Inventor: HASEGAWA JUN; NAOI KATSUHIKO; INOUE
MASAHIRO
Applicant: DENSO CORP
Classification:
- **international:** H01M10/40
- **european:**
Application number: JP19990322638 19991112
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2001143746

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte of a cell and a non-aqueous electrolyte secondary cell accomplishing a cell property with excellent safety and reliability.

SOLUTION: In the electrolyte for the cell of the invention constituted by dissolving a supporting salt into an organic solvent for a non-aqueous electrolyte cell using a positive electrode and a negative electrode that can occlude and emanate lithium ion, it is characterized in that the supporting salt includes a lithium salt being a ring shape of combination including nitrogen. That is, the electrolyte for the cell of the invention that can permit the ring shape of combination including nitrogen to form a stable membrane having a high anti-reduction by including the lithium salt being the ring shape of combination including nitrogen into the electrolyte for cell, suppress generation of dendrites and enhance a cycle property by suppressing current convergence or side reaction on the negative electrode, and enhance safety by reducing the reaction area of lithium with electrolyte.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J・P) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-143746
(P2001-143746A)

(43)公開日 平成13年5月25日(2001.5.25)

(51)Int.Cl.⁷
H01M 10/40

識別記号

F I
H01M 10/40

テマコード(参考)
A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-322638

(22)出願日 平成11年11月12日(1999.11.12)

(71)出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72)発明者 長谷川 順

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72)発明者 直井 勝彦

東京都国分寺市光町2丁目17番地36

(72)発明者 井上 政広

山形県山形市江南3丁目20番1

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用電解液および非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】安全性と信頼性に優れた電池特性を達成できる電池用電解液、および非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】本発明の電池用電解液は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極並びに負極とを用いた非水電解液電池用の有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液であって、その支持塩は、窒素含有環状化合物のリチウム塩を含有することを特徴とする。つまり、本発明の電池用電解液は、耐還元性に優れた窒素含有環状化合物のリチウム塩を電池用電解液に含有させることによって、窒素含有環状化合物のリチウム塩が負極表面に耐還元性の高い安定な皮膜を形成し、負極上の電流集中や副反応を抑制するので、デンドライト生成が抑制されサイクル特性の向上が図られると同時に、リチウムと電解液との反応面積を低減して安全性が向上する。

【特許請求の範囲】..

【請求項1】 リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極並びに負極とを用いた非水電解液電池用の有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液であって、前記支持塩は、窒素含有環状化合物のリチウム塩を含有することを特徴とする電池用電解液。

【請求項2】 前記窒素含有環状化合物のリチウム塩は、トリアゾールおよびトリアゾール誘導体の1位の水素をリチウムに置換した物質から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を含む請求項1に記載の電池用電解液。

【請求項3】 前記窒素含有環状化合物のリチウム塩は、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾールから選ばれる少なくとも1種類以上の化合物のリチウム塩を含む請求項1に記載の電池用電解液。

【請求項4】 前記有機溶媒には、前記窒素含有環状化合物のリチウム塩が5~100mmol/dm³添加されている請求項1に記載の電池用電解液

【請求項5】 リチウムイオンの放出および吸蔵が可能な正極並びに負極と、該正極および該負極の間に介在し有機溶媒に支持塩を溶解させてなる非水電解液とを備える非水電解液二次電池であって、前記非水電解液は、請求項1~4のいずれか1つに記載の電池用電解液であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池の電解液に用いることのできる電池用電解液、および電気自動車や携帯用電子機器のバッテリーとして用いることのできる非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】エネルギー問題及び環境問題を背景に、電力をより有効に活用する技術が求められている。そのためには、多量の電気を蓄え、かつ効率的にその蓄えた電気を取り出すことができる電気貯蔵手段が必要である。こうした電気の貯蔵手段としては、大きな放電容量と高い放電電圧をもち、かつ繰り返し充放電を行うことができる二次電池が最適である。

【0003】このような二次電池として、充電時にはリチウムイオンが正極から放出されて負極に吸蔵される充電反応が生じ、放電時には負極から放出されて正極に吸蔵される放電反応が生じるリチウム二次電池がある。リチウム二次電池では、そのエネルギー密度および出力密度がいずれも高いため、大きな放電容量と高い放電電圧とが得られる。そのなかでも、負極に炭素材料もしくはリチウム含有金属を使用したリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度化が期待され、活発に研究が行われている。

【0004】しかしながら、炭素材料を負極に用いる二次電池では、過充電時に負極表面にデンドライト状のリチウムが発生し、リチウム含有金属を負極に用いる二次電池では、充電の際の負極表面に、デンドライト状のリチウムが発生する。このデンドライト状のリチウムは表面積が非常に大きく、電解液とリチウムとの副反応が生じやすいので、その副反応によりリチウムが消費されたり、電池が高温にさらされた場合などの異常時にデンドライト状のリチウムと電解液とが爆発的に反応する場合がある。また、デンドライト状のリチウムが負極表面から遊離することによりサイクル特性が悪化する。そのために安全性と信頼性に優れたリチウム二次電池の開発が望まれている。近年、デンドライト状リチウムの生成を抑制し、サイクル特性等を向上する目的で、電解液中に種々の物質を添加する試みが行われている。

【0005】特開平6-349523号公報は、ベンゾトリアゾールもしくはその誘導体を電解液中に添加し、サイクル特性の向上を図っている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平6-349523号公報に示されたベンゾトリアゾール等の物質は、たとえば、ベンゾトリアゾールを添加した電解液を用いてニッケル基板上にリチウムの析出をさせようとしても、ベンゾトリアゾールが還元されるので、リチウムが析出しないことからわかるように、耐還元性に劣るのでデンドライト状リチウムの発生を十分に抑制できないという不都合があった。

【0007】したがって、本発明では、安全性と信頼性に優れた電池特性を達成できる電池用電解液を提供することを解決すべき課題とする。

【0008】また、安全性と信頼性に優れた電池特性をもつ非水電解液二次電池を提供することを解決すべき課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する目的で本発明者らは鋭意研究を行った結果、窒素含有環状物質のリチウム塩を電解液に加えることで、デンドライト状リチウムが発生することを抑制できることを発見し、以下の発明をした。

【0010】すなわち、上記課題を解決する本発明の電池用電解液は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極並びに負極とを用いた非水電解液電池用の有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液であって、その支持塩は、窒素含有環状化合物のリチウム塩を含有することを特徴とする。

【0011】つまり、本発明の電池用電解液は、耐還元性に優れた窒素含有環状化合物のリチウム塩を電池用電解液に含有させることによって、窒素含有環状化合物のリチウム塩が負極表面に耐還元性の高い安定な皮膜を形成し、負極上の電流集中や副反応を抑制するので、デン

ドライト生成が抑制されサイクル特性の向上が図られると同時に、リチウムと電解液との反応面積を低減して安全性が向上する。

【0012】さらに、前記窒素含有環状化合物のリチウム塩は、トリアゾールおよびトリアゾール誘導体の1位の水素をリチウムに置換した物質から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含むことが好ましい。トリアゾールおよびトリアゾール誘導体が負極との親和性に優れているからである。なお、これらの1位の水素をリチウムに置換する理由としては以下の通りである。すなわち、トリアゾールおよびトリアゾール誘導体は、その構造中の窒素がリチウムとの相互作用により、リチウム表面に吸着すると考えられる。したがって、窒素の位置すなわち1位の水素がリチウムによる還元の影響を受けて還元分解するものと考えられるので、この1位の水素をリチウム塩化することで耐還元性の向上を図るものである。

【0013】そして、前記窒素含有環状化合物のリチウム塩は、デンドライト生成を抑制する効果の高さを考慮すると、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾールから選ばれる少なくとも1種以上の化合物のリチウム塩を含ませることが好ましい。

【0014】また、前記有機溶媒には、前記窒素含有環状化合物のリチウム塩が5~100mmol/dm³添加されていることが好ましい。これより少ないと本発明の効果が低下し、また、これより多くても添加剤が電池用電解液中で晶出（もしくは溶解しない）するのみで、効果の向上が少ないからである。

【0015】したがって、本発明の電池用電解液によれば、安全性と信頼性にと優れた電池特性を達成できる電池を得ることができる。

【0016】また、前記課題を解決する本発明の非水電解液二次電池は、リチウムイオンの放出および吸蔵が可能な正極並びに負極と、その正極およびその負極の間に介在し有機溶媒に支持塩を溶解させてなる非水電解液とを備える非水電解液二次電池であって、前記非水電解液は、前述した本発明の電池用電解液であることを特徴とする。

【0017】本発明の非水電解液二次電池では、使用される非水電解液が負極の表面に耐還元性に優れた安定な被膜を形成するので、安全性と信頼性にと優れた電池性能を達成できる。

【0018】したがって、本発明の非水電解液二次電池によれば、携帯用電子機器や自動車などを高機能で駆動させることができるようになる上、長期にわたって繰り返し使用できるようになるなど電池性能が極めて高いものとなる。

【0019】

【発明の実施の形態】（電池用電解液）本発明の電池用

電解液は、用いられる電池の種類で特に限定されるものではなく、公知の種類の電池に用いることができる。また、その電池は一次電池であっても二次電池であってもよい。

【0020】本実施形態の電池用電解液は、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な正極並びに負極とを用いた非水電解液電池用の有機溶媒に支持塩を溶解させてなる電池用電解液であって、その支持塩は、窒素含有環状化合物のリチウム塩を含有する。

【0021】窒素含有環状化合物のリチウム塩は、本実施形態の電池用電解液において、支持塩の作用を発揮する。

【0022】窒素含有環状化合物のリチウム塩における窒素含有環状化合物は、たとえば、トリアゾール、アジリジン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピロリン、ペペリジン、インドール、カルバゾールおよびこれらの誘導体等のように、イミド水素を有する。これらのなかでも、窒素含有環状化合物としては、トリアゾールおよびトリアゾール誘導体が好ましい。さらに具体的には、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾールを用いることがより好ましい。

【0023】窒素含有環状化合物のリチウム塩は、それらの窒素含有環状化合物のイミド水素をリチウムに置換した物質から選ばれる少なくとも1種以上の化合物である。そして、窒素含有環状化合物のリチウム塩は、複数の化合物の混合物であってもかまわない。

【0024】窒素含有環状化合物のリチウム塩を電解液に添加する濃度は、有機溶媒に対して好ましくは、5~100mmol/dm³、より好ましくは、10~50mmol/dm³である。これより少ないと本発明の効果が低下し、また、これより多くても添加剤が電池用電解液中で晶出するのみで効果の向上が少ないからである。つまり、負極表面の活性点に吸着できるだけの添加量があれば、十分に本発明の効果が得られる。なお、窒素含有環状化合物のリチウム塩を過剰に添加することで電解液内に晶出する結晶は、電解液内で窒素含有環状化合物のリチウム塩が消費されて濃度が低くなった場合に、電解液中へ補充的に溶解できるので、電解液中の窒素含有環状化合物のリチウム塩濃度を一定以上に保つ働きがある。

【0025】トリアゾール類のリチウム塩は、トリアゾール類のリチウム金属による脱水素反応によって合成することができる。

【0026】たとえば、テトラヒドロフランに1mol/dm³のベンゾトリアゾールを溶解し、これをテトラヒドロフラン浴中にゆっくりと滴下する。このテトラヒドロフラン浴中に当量のリチウム金属を少量ずつ加え、攪拌しながら穏やかにベンゾトリアゾールと作用させる

と、黄白色のベンゾトリアゾールのリチウム塩が沈殿する。得られた沈殿物をろ過、乾燥後、メタノールとアセトンとの混合溶媒で再結晶して精製した。これを150℃で24時間真空乾燥してベンゾトリアゾールのリチウム塩を得た。

【0027】同様にしてその他のトリアゾール類のリチウム塩を合成することができる。

【0028】支持塩は、本発明の窒素含有環状化合物のリチウム塩を単独で使用することもできるが、電池特性を向上させる観点を考慮すると、他の公知の支持塩を併せて用いることが好ましい。

【0029】本実施形態の電池用電解液に、前述の窒素含有環状化合物のリチウム塩と併せて用いることができる支持塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 などの無機リチウム塩あるいは、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_x\text{F}_{2x+1})$ ($\text{SO}_2\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$) で表される有機リチウム塩である。ここで、 x および y は1~4の整数を表し、また、 $x+y$ は3~8である。具体的には、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ($\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_6$)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ($\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7$)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ($\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_6)$ ($\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7$)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_6)$ ($\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_6)$ ($\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7$)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_6)$ ($\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$) 等があげられている。なかでも、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ($\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_6)$ ($\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_6$) などを支持塩に使用すると、電気特性に優れるので好ましい。また、有機リチウム塩は、4V以上の高電位で、正極集電体であるアルミニウムを破壊する場合があるので、これを抑制するための添加剤として、 LiPF_6 などを支持塩として添加してもよい。

【0030】上記支持塩は、その電解液中の濃度が、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/dm}^3$ となるように有機溶媒に溶媒することが好ましい。電解液中の濃度が 0.1 mol/dm^3 より小さいと十分な電流密度が得られないことがあり、 3.0 mol/dm^3 より大きいと粘度を増加させ、電解液の導電性がかえって低下する恐れがある。

【0031】有機溶媒としては、通常の水電解液二次電池に電解液として用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート化合物、ラクトン化合物、エーテル化合物、スルホラン化合物、ジオキソラン化合物、ケトン化合物、ニトリル化合物、ハロゲン化炭化水素化合物等を挙げることができる。

【0032】具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレングリコールジメチルカーボネート、プロピレングリコールジメチルカーボネート、エチレングリコールジエチルカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート

タン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、スルホラン、3-メチルスルホラン等のスルホラン類、1,3-ジオキソラン等のジオキソラン類、4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、アセトニトリル、ピロピオニトリル、パレロニトリル、ベンズニトリル等のニトリル類、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、その他のメチルフォルメート、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、これらを単独で、または、これらから選ばれる複数の有機溶媒を混合した混合物であっても良い。例に挙げたこれらの有機溶媒のうち、特に、カーボネート類、エーテル類からなる群より選ばれた一種以上の非水溶媒を用いることにより、支持塩の溶解性、誘電率および粘度において優れ、電池の充放電効率も高いので、好ましい。

(非水電解液二次電池) 本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。

【0033】本実施形態では、とりあえず、図1に示すようなコイン型の非水電解液二次電池に基づいて説明を行う。本実施形態の非水電解液二次電池は、ガasket 7を介して接合された正極ケース4と負極ケース5との内部にセパレータ6を介して接合された正極1と負極2と空隙を満たす電解液3とからなる。正極1と正極ケース4とについて、そして負極2と負極ケース5とについては、それぞれ電氣的に接合されている。

【0034】正極1については、リチウムイオンを充電時には放出し、かつ放電時には吸蔵することができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。特に、正極活物質、導電材および結着材を混合して得られた合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

【0035】正極活物質には、その活物質の種類で特に限定されるものではなく、公知の活物質を用いることができる。たとえば、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 V_2O_5 等が挙げられる。なお、正極活物質の例示における X は0~1の数を示す。

【0036】そのなかでも、 LiCoO_2 や、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウムおよび遷移金属の複合酸化物は、電子とリチウムイオンの拡散性能に優れるなど活物質の性能に優れる。そのため、このようなリチウムおよび遷移金属の複合酸化物を正極活物質に用いれば、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。特に、 LiMn_2O_4 を用いれば、そのマンガンの資源が豊富であることから低コスト化を図ることができる。

【0037】また、負極2については、リチウムイオン

を充電時には吸蔵し、かつ放電時には放出することができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。特に、負極活物質、導電材および結着剤を混合して得られた合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。負極活物質としては、その活物質の種類で特に限定されるものではなく、公知の負極活物質を用いることができる。そのなかでも、結晶性の高い天然黒鉛や人造黒鉛などの炭素材料は、リチウムイオンの吸蔵性能および拡散性能に優れるなど活物質の性能に優れる。そのため、このような炭素材料を負極活物質に用いれば、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。さらには、負極2としてリチウム含有金属を使用することが電池容量の観点からは、より好ましい。

【0038】電解液3には、本発明の電池用電解液と同じ形態の電解液を使用することができる。

【0039】正極ケース4、および負極ケース5は、特に限定されるものではなく、公知の材料、形態で作成することができる。

【0040】セパレータ6は、正極1および負極2を電氣的に絶縁し、電解液3を保持する役割を果たすものである。たとえば、ポリエチレン等の微多孔質膜を用いればよい。なおセパレータ6は、正極1と負極2との絶縁を担保するため、正極1および負極2よりもさらに大きいものとするのが好ましい。

【0041】ガスケット7は、ケース4、5の間の電氣的な絶縁と、ケース4、5内の密閉性を担保するものである。たとえば、ポリプロピレン等の電解液3にたいして、化学的、電氣的に安定な高分子等から構成できる。

【0042】上記構成からなる本発明の非水電池の製造方法について説明する。

【0043】図1に示すコイン型電池の作製方法の例を以下に述べる。正極1としては、正極活物質としての LiMn_2O_4 と導電材としてのグラファイトと結着材としてのポリフッ化ビニリデンとを混合して、正極材料とする。この正極材料を分散材としてのN-メチルー2-ピロリドンに分散させ、スラリー状とする。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、正極1とする。

【0044】負極2は、負極活物質としての黒鉛材料と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを混合して、負極材料とする。この負極材料を分散剤としてのN-メチルー2-ピロリドンに分散させ、スラリー状とする。このスラリーを銅製の負極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極2とする。

【0045】この正極1と負極2とをポリエチレン製のセパレータ6を介し、ケース4、5内に内設し、前述の電池用電解液を満した後、ケース4、5を圧接・接合して、コイン型電池を作製することができる。

【0046】図2は、本実施形態における円筒型の非水電解液二次電池の概念図であり、図2aは電池の断面斜視模式図であり、図2bは電極部分を示す説明模式図を示す。図2に示す円筒型の非水電解液二次電池についての製造方法について、さらに、説明する。

【0047】円筒型非水電解液二次電池10は、コイン型で製造したのと同じ正極および負極を、シート形状として、両者をセパレータを介して積層し、渦巻き型に多数回巻き回して巻回体として、所定の円筒状のケース内に収納したものである。

【0048】すなわち、電極の構成は、図2bに示すように負極集電体12に形成された負極合材11と、正極集電体14に形成された正極合材13とが合材面が相対するように配置され、その間にセパレータ16と電解液15が介在して巻き回して巻回体とし絶縁板を介して図2aに示す電池缶の中に収納されて構成される。

【0049】この巻回体の負極集電体12端部には負極リード12'が溶接され端部にニッケル製の負極端子18が電流遮断用薄板22を介してを介してケース21に溶接される。一方、正極集電体14に溶接された正極リード14'には端部にアルミニウム製の正極端子17が取り付けられ、電流遮断用薄板22を介して電池蓋として固定される。その結果、ケース21の底部が負極端子部18となり、ケースの蓋部分が正極の端子部17となる。ケース21に収納された巻回体には、上記の非水電解液15が注入されガスケット23で密封され安全蓋24を配備され、大きさが直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池が形成できる。

【0050】なお、円筒型電池の作製方法は、上述と同様の方法で、正極、負極、電解液を作製し、厚さ25 μm の微孔ポリエチレン製フィルムをセパレータとし、前述の正極および負極を順々積層してから渦巻き型に多数回巻回すことにより巻回体を形成する。次に電池缶の底部に絶縁体を挿入し、上記巻回体を収納した。そして、負極、正極の端子を電池缶の底および蓋に接続させ上述の非水電解液を、上述のようにして作製した電池缶に注入し、密封することで円筒型非水電解液二次電池を作製できる。

【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0052】(実施例1)有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を1mol/dm³の濃度に溶解させ、さらに窒素含有環状化合物のリチウム塩として1、2、3-ベンゾトリアゾールリチウム塩を3mol/dm³となるように、溶解させたものを非水電解液として、以下の方法で安全性評価用コイン型電池およびリチウム充放電効率測定用セルをそれぞれ作製した。

【0053】〈安全性評価用コイン型電池の作成方法〉
コイン型電池の作成方法を以下に述べる。正極1としては、 LiMn_2O_4 を90重量部、グラファイト6重量部およびポリフッ化ビニリデン4重量部を混合して、正極材料とする。この正極材料にN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、スラリー状とする。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、正極1とした。負極2は、黒鉛材料を92重量部、ポリフッ化ビニリデン8重量部を混合して、負極材料とする。この負極材料にN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、スラリー状とする。このスラリーを銅製の負極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極2とした。

【0054】この正負極1、2を厚さ25 μm のポリエチレン製のセパレータ6を介して接合し、それぞれ正極ケース4および負極ケース5に溶接する。正極ケース4および負極ケース5は、ガasket7を介して接合され、内部に非水電解液3を満たした。このコイン型電池を安全性評価用コイン型電池とした。

【0055】〈リチウム充放電効率測定用セルの作製方法〉リチウム充放電効率測定には、図3のコイン型セルを使用する。作用極60には、厚さ100 μm のリチウム箔を直径15mmに打ち抜いて使用し、対極50には、厚さ400 μm のリチウム箔を直径15mmに打ち抜いて使用した。これらリチウム箔をケースに圧着し、厚さ40 μm のポリエチレン製のフィルム70を介し、非水電解液を含有させてリチウム充放電効率測定用セルとした。

【0056】(実施例2)有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を1mol/dm³の濃度に溶解させ、さらに窒素含有環状化合物のリチウム塩として、1, 2, 3-ベンゾトリアゾールのリチウム塩を10mmol/dm³の濃度に溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様の作成方法で図1に示す安全性評価用コイン型電池および図3に示すリチウム充放電効率測定用セルをそれぞれ作製した。

【0057】(実施例3)有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を1mol/dm³の濃度に溶解させ、さらに窒素含有環状化合物のリチウム塩として、1, 2, 3-ベンゾトリアゾールのリチウム塩を50mmol/dm³の濃度に溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様の作成方法で図1に示す安全性評価用コイン型電池および図3に示すリチウム充放電効率測定用セルをそれぞれ作製した。

【0058】(実施例4)有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を1mol/dm³の濃度に溶解させ、さらに窒素含有環状化合物のリチウム塩として

1, 2, 3-ベンゾトリアゾールのリチウム塩を100mmol/dm³の濃度に溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様の作成方法で図1に示す安全性評価用コイン型電池および図3に示すリチウム充放電効率測定用セルをそれぞれ作製した。

【0059】(実施例5)有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を1mol/dm³の濃度に溶解させ、さらに窒素含有環状化合物のリチウム塩として、1, 2, 4-ベンゾトリアゾールのリチウム塩を50mmol/dm³の濃度に溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様の作成方法で図1に示す安全性評価用コイン型電池および図3に示すリチウム充放電効率測定用セルをそれぞれ作製した。

【0060】(実施例6)有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を1mol/dm³の濃度に溶解させ、さらに窒素含有環状化合物のリチウム塩として、3-アミノ-1, 2, 4-ベンゾトリアゾールのリチウム塩を50mmol/dm³の濃度に溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様の作成方法で図1に示す安全性評価用コイン型電池および図3に示すリチウム充放電効率測定用セルをそれぞれ作製した。

【0061】(比較例1)有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を1mol/dm³の濃度に溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様の作成方法で図1に示す安全性評価用コイン型電池および図3に示すリチウム充放電効率測定用セルをそれぞれ作製した。

【0062】(比較例2)有機溶媒としてのエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を1mol/dm³の濃度に溶解させ、さらに1, 2, 3-ベンゾトリアゾールを50mmol/dm³の濃度に溶解させたものを非水電解液として、実施例1と同様の作成方法で図1に示す安全性評価用コイン型電池および図3に示すリチウム充放電効率測定用セルをそれぞれ作製した。

【0063】(トリアゾール類のリチウム塩を合成する方法)テトラヒドロフランにベンゾトリアゾールを1mol/dm³の濃度に溶解する。このテトラヒドロフラン溶液中に当量の金属リチウムを少量ずつ加え、攪拌しながら穏やかにベンゾトリアゾールと作用させると、黄白色のベンゾトリアゾールのリチウム塩が沈殿する。得られた沈殿物を濾過、乾燥後、メタノールとアセトンとの混合溶媒で再結晶して精製した。これを150℃で24時間真空乾燥してベンゾトリアゾールのリチウム塩を得た。

【0064】同様にしてその他のトリアゾール類のリチウム塩を合成することができる。

【0065】(安全性評価試験) 各実施例および各比較例の試験用電池を充電電流密度 0.5 mA/cm^2 および 2.5 mA/cm^2 で電池容量の200%まで過充電し、負極上に金属リチウムが析出した状態にし、その後 200°C の高温槽で保存し、外観の変化を観察する。

【0066】(リチウム充放電効率測定試験) 各実施例および各比較例の試験用セルについて、まず、作用極から 0.5 mA/cm^2 の定電流密度で、電荷量 7.5 C/cm^2 のリチウムを溶出(放電)させた。次に、対極から作用極に対して、電流密度を 0.5 mA/cm^2 、
10 2.5 mA/cm^2 の2種類について定電流密度で電荷量 7.5 C/cm^2 のリチウムを析出(充電)させた。

【0067】この充放電を20サイクル繰り返した後、 0.5 mA/cm^2 に定電流密度、終止電圧を1Vとして、作用極上に残った電気化学的に活性なリチウム容量を測定した。

【0068】次式を用いてリチウム充放電効率を測定した。

【0069】リチウム充放電効率 (%) = $100 \times (1 - 1/\text{FOM})$

$\text{FOM} = (\text{充放電を繰り返した場合の充電容量の総和}) / \{ (\text{充電したリチウム容量}) - (\text{残った電気化学的に活性なリチウム容量}) \}$

(結果) 実施例1~6、比較例1~2のリチウム充放電効率測定結果を表1に、安全性評価結果を表2に示す。

【0070】

【表1】

	充電電流密度	
	0.5 mA/cm^2	2.5 mA/cm^2
実施例1	89.6	82.3
実施例2	93.9	89.2
実施例3	99.3	92.7
実施例4	97.4	93.7
実施例5	95.7	90.9
実施例6	95.2	90.7
比較例1	86.8	80.2
比較例2	98.5	81.8

(%)

【0071】

20 【表2】

	過充電時の電流密度	
	0.5 mA/cm^2	2.5 mA/cm^2
実施例1	変化なし	液漏れ
実施例2	変化なし	変化なし
実施例3	変化なし	変化なし
実施例4	変化なし	変化なし
実施例5	変化なし	変化なし
実施例6	変化なし	変化なし
比較例1	液漏れ	液漏れ
比較例2	変化なし	液漏れ

【0072】比較例1では、本発明の窒素含有環状化合物のリチウム塩を含有していないので、充電時の電流密度が大きい場合に、リチウム充放電効率の低下が大きかった。また、比較例2では、窒素含有環状化合物がリチウム塩でない1、2、3-ベンゾトリアゾールであるので、比較例1と同様に、充電時の電流密度が大きい場合のリチウム充放電効率が低下が大きかった。これは、充電時の電流密度が高くなることで負極の近傍がより還元
40 雰囲気になり、1、2、3-ベンゾトリアゾールが還元されて消費されたためと考えられる。

【0073】実施例1では、 3 mmol/dm^3 の1、2、3-ベンゾトリアゾールのリチウム塩を添加しているものの添加量が少ないために効果が少なかった。

【0074】これに対し、トリアゾール類のリチウム塩を $10 \sim 50 \text{ mmol/dm}^3$ 添加した実施例2~3では、効果が発現され、比較例1よりもリチウム充放電効率が高く、充電電流密度が高くても、リチウム充放電効率の低下が少なかった。しかし、実施例4では1、2、
50

3-ベンゾトリアゾールのリチウム塩の溶解度が低いために1、2、3-ベンゾトリアゾールのリチウム塩が電解液中に晶出しており、過剰に添加しても効果のさらなる向上は見られなかった。

【0075】また、コイン型電池における安全性評価においては、比較例1では、過充電時の電流密度にかかわらず液漏れを生じた。比較例2では、効果が少なく過充電電流密度が高い場合に液漏れをおこした。

【0076】実施例1では効果が現れているが添加量が少ないため過充電電流密度が高い場合に液漏れをおこした。これに対し、実施例2から4ではいずれの電流密度においても液漏れは見られず、安定した効果が見られた。

【0077】以上の結果より、窒素含有環状化合物のリチウム塩を電解液に添加することによって、リチウム充放電効率を向上させ、かつ、安全性を向上させることができることが明らかとなった。また、安定した効果を発揮するための窒素含有環状化合物のリチウム塩の添加量

13

は、 5mmol/dm^3 より多くすることが好ましい。

【0078】また、実施例5、6では、実施例2と同様に、比較例1よりも充放電効率が高く、定電流密度が増加しても、リチウム充放電効率の低下が少なく、安全性評価においても変化がみられなかった。

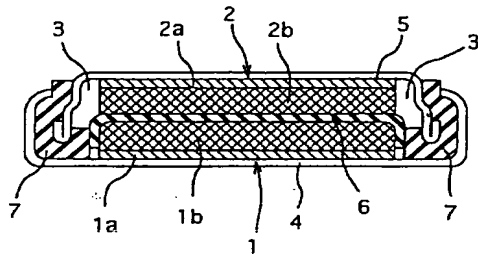
【0079】

【図面の簡単な説明】

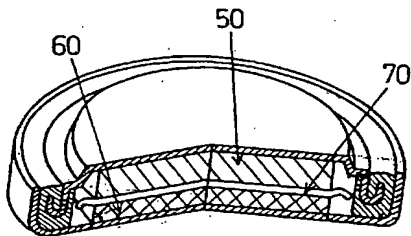
【図1】本実施形態の非水電解液二次電池を概略的に示す電池の縦断面図である。

【図2】本実施形態の非水電解液二次電池の概略を示す円筒型電池の説明図であり、2aは筒型電池の断面斜視図であり、2bは電極部分を説明する説明模式図である。

【図1】



【図3】



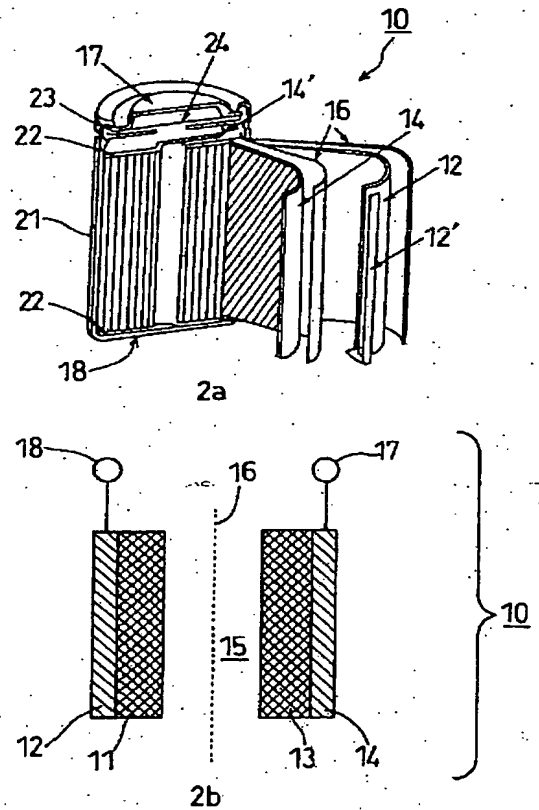
14

【図3】本実施例の充放電効率試験に用いたセルの縦断面図である。

【符号の説明】

1：正極 2：負極 3：非水電解液 4：正極ケース 5：負極ケース 6：セパレータ 7：ガスケット
10：円筒型電池 11：負極合材 12：負極集電体 12'：負極リード 13：正極合材 14：正極集電体 14'：正極リード 15：電解液 16：セパレータ 17：正極端子 18：負極端子部
50：対極 60：作用極 70：ポリエチレン製フィルム（セパレータ）

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 A.J12 AK02 AK03 AK05 AL06
AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 B.J02 B.J03 B.J04 B.J12
B.J14 D.J09 E.J11 H.J10